

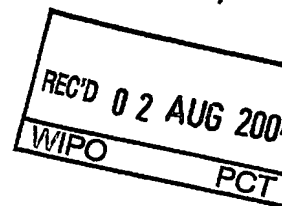
# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 /

EP04/0

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 31 289.7

Anmeldetag:

10. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München/DE

Bezeichnung:

Neue siliciumorganische Verbindungen und ein  
Verfahren zu deren Herstellung

IPC:

C 07 F, C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

BEST AVAILABLE COPY

## Neue siliciumorganische Verbindungen und ein Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft neue mit Phosphor modifizierte  
5 siliciumorganische Verbindungen enthaltend zumindest eine an  
das Silicium gebundene Methoxygruppe und ein Verfahren zu deren  
Herstellung durch Anlagerung von Silanen, die eine Halogen-  
Kohlenstoff-Bindung aufweisen, an Ester der Phosphorigen Säure.

10 Mit Phosphor modifizierte Alkylsilane sind von großem  
wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie  
können beispielsweise als Haftvermittler, als Vernetzer, zur  
Funktionalisierung von Siliconen, Silicon-Harzen, wie  
beispielsweise Silesquioxanen, oder Metalloxiden, wie  
15 beispielsweise pyrogener Kieselsäuren, oder zur Modifikation  
der Eigenschaften von Glykolen Verwendung finden.

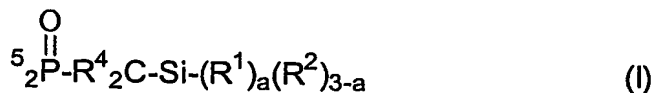
Die japanische Patentschrift JP 63023976 beschreibt ein  
Behandlungsmittel für feste Materialien, welches die  
20 antistatischen Eigenschaften und Hydrophobie verbessert,  
enthaltend ein Organopolysiloxan, das eine  
Phosphonsäureestergruppe aufweist. Weiterhin werden in der  
internationalen Offenlegungsschrift WO2002/055587 A1 ebenfalls  
Organopolysiloxane enthaltend Phosphonsäureestergruppen, sowie  
ein Verfahren zu deren Herstellung zur Funktionalisierung von  
Silicon-Harzen, wie beispielsweise Silesquioxanen, und deren  
Verwendung als saure Katalysatoren beschrieben. In den  
Patenschriften US 4,333,843, US 4,367,154 und US 4,676,919  
werden die Eigenschaften, wie beispielsweise Gelier- und  
30 Lagerbeständigkeit oder Korrosivität, von Glykolen durch die  
Zugabe von Trialkoxysilanpropylphosphonaten positiv  
beeinflusst.

Das besondere an mit Phosphor modifizierten Silanen ist deren  
35 Eigenschaft, Hydrophilie, Polarität, antistatische  
Eigenschaften, katalytische Eigenschaften sowie die Nicht-  
Entflammbarkeit von mit ihnen modifizierten Materialien  
gleichzeitig zu verbessern.

- Mit Phosphor modifizierte Silane werden im Allgemeinen durch Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorpropyl-modifizierten Siloxanen oder Silanen dargestellt, wie beispielsweise in
- 5 Gallagher et al., J. Polym. Sci. Part A, Vol. 41, 48-59 (2003) beschrieben. Nachteiligerweise werden bei dieser Reaktion lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen benötigt, was zu Umlagerungen im Produkt und damit zu Ausbeuteverlusten führt.
- 10 Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlormethyl-modifizierten Siloxanen wie in US 2,768,193 oder von Gallagher et al. beschrieben, verläuft deutlich schneller, hat jedoch den Nachteil, dass die so hergestellten Siloxane wegen ihres hohen Siedepunktes nur schwer destillativ gereinigt werden können und
- 15 weiterhin nur bedingt für die Funktionalisierung von beispielsweise Siliconharzen oder auch als Haftvermittler eingesetzt werden können, da die ihnen zu Grunde liegende Si-O-Si-Bindung nahezu unreaktiv ist.
- 20 Eine Alternative ist die Verwendung von Halogenmethyl-modifizierten Ethoxysilanen, welche bei Umsetzung mit Trialkylphosphiten zu destillierbaren Phosphonato-Ethoxysilanen führen. Diese Ethoxysilane haben jedoch den Nachteil, dass die bei der Synthese verwendeten Chlormethylethoxysilane in technischem Maßstab nicht hergestellt werden und dass ihre Hydrolysegeschwindigkeit relativ gering ist. Dies führt dazu, dass man mit ihnen beispielsweise keine Cohydrolyse mit Methoxysilanen zur Herstellung von funktionalisierten Siliconharzen durchführen kann, da hier zuerst die reaktiveren
- 30 Methoxysilane abreagieren und anschließend die weniger reaktiven funktionellen Ethoxysilane.
- Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der gewünschten Verbindungen ist in der Patentschrift US 3,019,248 beschriebene
- 35 Reaktion von Chloralkylsilanen mit Phosphonaten. Bei dieser Reaktion wird jedoch zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Metallen, wie beispielsweise Natrium, gearbeitet, was in großtechnischen Reaktionsanlagen nur bedingt realisierbar ist.

Die Aufgabe dieser Erfindung war es nun, mit Phosphor modifizierte Silane zugänglich zu machen, welche aus kommerziell zugänglichen Chemikalien möglichst einfach, in kurzen Reaktionszeiten und in guten Ausbeuten herstellbar sind und gleichzeitig eine hohe Reaktivität aufweisen.

Gelöst wurde die Aufgabe durch mit Phosphor modifizierte Silane enthaltend zumindest eine an das Silicium gebundene Methoxygruppe der allgemeinen Formel I:



wobei

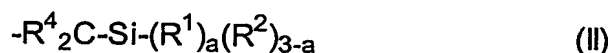
- $\text{R}^1$  unabhängig von einander, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkoxygruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Methoxygruppe,
- $\text{R}^2$  unabhängig von einander Wasserstoff, mit Fluor-, Chlor-, Alkoxy-, Amin-, Cyanat- oder Isocyanatgruppen substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- $\text{R}^4$  unabhängig voneinander, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen und
- $a$  eine ganze Zahl von 0 bis 2

bedeuten, mit der Maßgabe, dass  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^5$  gemeinsam Teil einer cyclischen Verbindung sein können.

$\text{R}^1$  ist bevorzugt ein Alkylrest und ganz besonders bevorzugt ein Methylrest.  $\text{R}^4$  ist bevorzugt Wasserstoff und  $\text{R}^5$  ist bevorzugt

eine Alkoxygruppen mit 1-4 C-Atomen und ganz besonders bevorzugt eine Ethoxygruppe.

Es wurde weiterhin gefunden, dass die gewünschten Zielprodukte in Ausbeuten größer 75% erhältlich sind, wenn man bei der Herstellung der Produkte der allgemeinen Formel I Verbindungen der allgemeinen Formel II:



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  die oben genannten Bedeutungen besitzen und  $X$  Fluor, Chlor, Brom oder Jod ist, mit Verbindungen der allgemeinen Formel III:



in der  $R^5$  die oben genannte Bedeutungen besitzt, umgesetzt werden.

$X$  bedeutet ein Halogen, d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Chlor oder Brom, besonders bevorzugt Chlor.

Dabei wird die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel III, bevorzugt im Überschuss von 0,01 bis 300 Mol-% besonders bevorzugt 10 bis 100 Mol-%, mit einem Silan der allgemeinen Formel II bei erhöhter Temperatur, bevorzugt zwischen 80 und 170°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 155°C umgesetzt. Diese Reaktion kann gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt werden, wird aber bevorzugt ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel III vorgelegt und die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel II unter Rühren zudosiert. In einer anderen Variante wird die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II vorgelegt und die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel

III unter Rühren zudosiert. Die anzuwendende Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen 10 und 1000 Minuten. Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen 0 und 300°C, vorzugsweise zwischen 25 und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 80 und 170°C, ausgeführt. Gegebenenfalls ist auch die Anwendung von erhöhtem Druck dienlich, vorzugsweise bis 10 bar.

Die so nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rohprodukte der allgemeinen Formel I werden in der Regel destillativ aufgearbeitet, in bei entsprechender Reaktionsführung kann darauf aber auch verzichtet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen mit Phosphor modifizierten Silane der allgemeinen Formel I als Additiv in Frostschutzmitteln oder als Beschichtungsmittel.

Weiterhin ist die Cohydrolyse der erfindungsgemäßen mit Phosphor modifizierten Silane der allgemeinen Formel I in Verbindung mit Alkoxyalkylsilanen zur Herstellung funktionalisierter Harze Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1:

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 46,4 g Chlormethyldimethoxymethylsilan (0,3 mol) (Wacker-Chemie GmbH) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 12 mbar 58,6 g Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98%, Ausbeute: 76% d. Th.) abdestilliert.

**Beispiel 2:**

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 46,4 g (0,3 mol) Chlormethyldimethoxymethylsilan (Wacker-Chemie GmbH) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 130°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 75 g (0,45 mol) Triethylphosphit ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ , Aldrich, GC 98%) unter Gasentwicklung (Ethylchlorid) zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 13 mbar 65,1 g Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Dimethoxymethylsilan (255 mmol, GC 99%, Ausbeute: 85% d. Th.) abdestilliert.

**Beispiel 3:**

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 124,5 g (0,75 mol) Triethylphosphit ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 69,3 g Chlormethyldimethylmethoxysilan (0,5 mol) (Wacker-Chemie GmbH) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 118 - 122°C und einem Vakuum von 11 mbar 100,4 g Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Dimethylmethoxysilan (0,42 mol, GC 98,2%, Ausbeute: 83,6% d. Th.) abdestilliert.

**Beispiel 4:**

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 112,2 g (0,675 mol) Triethylphosphit ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 76,8 g Chlormethyltrimethoxysilan (0,45 mol) (Wacker-Chemie GmbH) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 135 - 138°C und einem Vakuum von 12

mbar 105,6 g Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Trimethoxysilan (0,39 mol, GC 97,4%, Ausbeute: 86,2% d. Th.) abdestilliert.

**Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß):**

- 5 In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf  $140^\circ\text{C}$  wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 1,5 Stunden 85,1 g Chlormethyltriethoxysilan (0,4 mol) (Wacker-Chemie GmbH) langsam zugetropft. Anschließend wurde die
- 10 Reaktionsmischung noch 1,5 Stunden zur Entfernung des entstandenen Ethylchlorids auf  $170^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von  $146^\circ\text{C}$  und einem Vakuum von 11 - 13 mbar 95,8 g
- 15 Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Trimethoxysilan (0,31 mol, GC 98%, Ausbeute: 77,4% d. Th.) abdestilliert.

**Beispiel 6 (Hydrolyse):**

- 20 Die Hydrolyse wurde in wässrige Lösung durchgeführt bei pH-Wert von 4, der mittels Natriumacetat/Essigsäurepuffer eingestellt wurde. Die Umsatzbestimmung erfolgte per NMR. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Zeit [min]	Ethoxy-Gruppen am Triethoxysilan [mol-%]	Methoxy-Gruppen am Trimethoxysilan [mol-%]
0	100,00%	100,00%
2	88,60%	33,30%
7	85,30%	12,30%
12	74,60%	4,80%
17	64,70%	2,00%
22	55,90%	1,20%
27	48,50%	0,90%
32	41,50%	0,60%
37	36,30%	0,50%
42	31,00%	n.b.
47	27,00%	0,50%



52	23,10%	n.b.
57	20,00%	n.b.
62	17,40%	n.b.
110	6,50%	n.b.

Bestimmt wurde dabei der Gehalt an Silicium gebundenen Alkoxygruppen. Es zeigt sich deutlich, dass die erfindungsgemäßen Methoxy-Derivate eine 15- bis 20fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die nicht-erfindungsgemäßen Ethoxy-Derivate haben.

#### Beispiel 7:

In einem 250 ml Kolben wurden 13,5 g (50 mmol) Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Trimethoxysilan und 6 g Dimethyldimethoxysilan in 150 ml einer Wasser/Aceton-Lösung (50/50) gelöst. Anschließend wurde 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittelgemisch am Rotavapor entfernt. Man erhielt 14.1 g eines homogenen weißen Pulvers, welches sich per GPC und NMR als homogenes Siliconharz ohne linearen Siloxananteile identifizieren ließ.

#### Beispiel 8:

Als Modell für ein kommerzielles Frostschutzmittel wurde Ethylenglykol mit verschiedenen Korrosions-Inhibitoren und Additiven versetzt. 917 g Ethylenglycol (Riedel-de Haen) wurden mit 13 g Natriummetaborat Hydrat (Aldrich) (als 25%ige Lösung in Ethylenglycol), 6 g einer wässrigen Natriumnitrat-Lösung (33 Gew.-%, Merck), einer Lösung von 3 g Natriummetasilicat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Aldrich) in 10 g Wasser, 1,5 ml einer 10%iger NaOH-Lösung und verschiedenen Gehalten an Diethoxymethyl-Phosphorigester-Trimethoxysilan (genannt Silan) versetzt. Anschließend wurde die Mischung auf 80°C aufgeheizt und über eine längerer Zeit temperiert. Dabei wurde die Zeit gemessen, welche bis zum Auftreten von Gelpartikeln vergeht. Die entsprechende Gelierzeit ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

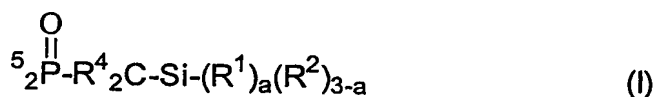
Tabelle 2

	Gelier-Zeit
0 ppm Silan	15 h
30 ppm Silan	70 h
100 ppm Silan	120 h
200 ppm	200 h

Das Beispiel zeigt klar, dass selbst geringe Mengen an  
erfindungsgemäßem Silan die Stabilität des Frostschutzmittels  
5 heraufsetzen.

# **Patentansprüche**

1. Mit Phosphor modifizierte Silane enthaltend zumindest eine an das Silicium gebundene Methoxygruppe der allgemeinen Formel I:

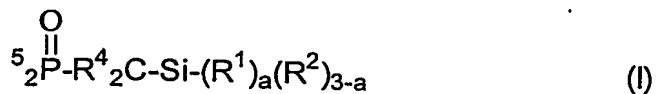


wobei

- $\text{R}^1$  unabhängig von einander, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkoxygruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Methoxygruppe,
- $\text{R}^4$  unabhängig von einander Wasserstoff, mit Fluor-, Chlor-, Alkoxy-, Amin-, Cyanat- oder Isocyanatgruppen substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- $\text{R}^5$  unabhängig voneinander, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen und
- $a$  eine ganze Zahl von 0 bis 2

bedeuten, mit der Maßgabe, dass  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^5$  gemeinsam Teil einer cyclischen Verbindung sein können.

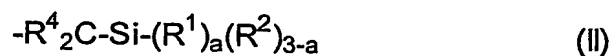
2. Verfahren zur Herstellung von mit Phosphor modifizierten Silane enthaltend zumindest eine an das Silicium gebundene Methoxygruppe der allgemeinen Formel I:



wobei

- $R^1$  unabhängig von einander, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkoxygruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- $R^2$  Methoxygruppe,
- $R^4$  unabhängig von einander Wasserstoff, mit Fluor-, Chlor-, Alkoxy-, Amin-, Cyanat- oder Isocyanatgruppen substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- $R^5$  unabhängig voneinander, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen und
- a eine ganze Zahl von 0 bis 2

bedeuten, mit der Maßgabe, dass  $R^1$ ,  $R^4$  oder  $R^5$  gemeinsam Teil einer cyclischen Verbindung sein können, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der allgemeinen Formel II:



worin

X Fluor, Chlor, Brom oder Jod bedeutet,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel III:



umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0 und 300°C ausgeführt wird.

5 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen zwischen 80 und 170°C ausgeführt wird.

10 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel III in einem Überschuss von 0,01 bis 300 Mol-% mit einem Silan der allgemeinen Formel II umgesetzt wird.

15 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel III in einem Überschuss von 10 bis 100 Mol-% mit einem Silan der allgemeinen Formel II umgesetzt wird.

20 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion lösungsmittelfrei geführt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.

30 9. Verwendung der mit Phosphor modifizierten Silane der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 als Additiv in Frostschutzmitteln oder als Beschichtungsmittel.

35 10. Cohydrolyse der mit Phosphor modifizierten Silane der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Verbindung mit Alkoxyalkylsilanen zur Herstellung funktionalisierter Harze.

### **Zusammenfassung**

#### **Neue siliciumorganische Verbindungen und ein Verfahren zu deren Herstellung**

5

Die Erfindung betrifft neue mit Phosphor modifizierte  
siliciumorganische Verbindungen enthaltend zumindest eine an  
das Silicium gebundene Methoxygruppe und ein Verfahren zu deren  
Herstellung durch Anlagerung von Silanen, die eine Halogen-  
10 Kohlenstoff-Bindung aufweisen, an Ester der Phosphorigen Säure.